

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-040396

(43)Date of publication of application : 26.02.1986

C10G 9/18

(51)Int Cl

(21)Application number : 59-162153

(71)Applicant : TOYO ENG CORP
KUBOTA LTD
OSAKA SEKIYU KAGAKU KK

(22)Date of filing : 01.08.1984

(72)Inventor : HIROSE TOSHIHIKO
SHINOHARA TAKAYORI
SUGITANI JUNICHI
TSUCHIDA KOJI
UMEMURA TETSUO

(54) APPARATUS FOR THERMAL CRACKING OF HYDROCARBON

(57)Abstract:

PURPOSE: To thermal cracking apparatus, using a double structural tube constituted of an outer layer consisting of a specific austenitic heat-resistant steel and an inner coating layer made of a specific alloy, and further improved tubes in parts where a material to be treated is at the highest temperature.

CONSTITUTION: A thermal cracking apparatus using a double structural tube constituted of (A) an outer layer consisting of austenitic heat-resistant steel consisting of 0.01W0.6wt% C, 0.1W2.5wt% Si, 0.1W2.0wt% Mn, 20W30wt% Cr, 18W40wt% Ni, 0.01W0.15wt% N and the remainder Fe which may be partially substituted by 0.1W5.0wt% range one or more elements selected from Mo, W and Nb and (B) a coating layer, made of an alloy consisting of 0.3W1.5wt% C, 0.1W3.0wt% Si, 6W15wt% Mn, 20W30wt% Cr, 0.1W10wt% Ni, 0W3.0wt% Nb, 0.01W0.15wt% N and the remainder of Fe, coating the inner surface of the above-mentioned outer layer, and having 0.3W5mm thickness as a tube in the downstream part in which the temperature of the flow in the tube is at 700W 950° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-40396

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月26日

C 10 G 9/18

6755-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 炭化水素の熱分解装置

⑯ 特 願 昭59-162153

⑰ 出 願 昭59(1984)8月1日

⑱ 発 明 者	広 瀬 俊 彦	四街道市小名木633-43
⑱ 発 明 者	鎌 原 孝 順	千葉市大宮台3-10-8
⑱ 発 明 者	杉 谷 純 一	枚方市長尾東町2-36-10
⑱ 発 明 者	土 田 公 司	枚方市杉山手2-19-8
⑱ 発 明 者	梅 村 鐵 男	泉南市信達市場31-397
⑱ 出 願 人	東洋エンジニアリング株式会社	東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑱ 出 願 人	久保田鉄工株式会社	大阪市浪速区敷津東1丁目2番47号
⑱ 出 願 人	大阪石油化学株式会社	東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑱ 代 理 人	弁理士 古 谷 肇	

明 願 書

1. 発明の名称

炭化水素の熱分解装置

2. 特許請求の範囲

管外にある熱源によって、管内を流通する炭化水素含有流が高温に加熱されて熱分解せられる装置において、該管内流の温度が700℃以上950℃以下となる該管内流の下流部分に使用される該管として、重量%において炭素0.01~0.6、珪素0.1~2.5、マンガン0.1~2.0、クロム20~30、ニッケル18~40、窒素0.01~0.15、残部が鉄または鉄の一部が0.1~5.0の範囲内においてモリブデン、タングステンおよびニオブから選択される1種以上の元素により置換されているオーステナイト型耐熱鋼からなる外層と、該外層の内面を被覆する重量%において炭素0.3~1.5、珪素0.1~3.0、マンガン6~15、クロム20~30、ニッケル0.1~10、ニオブ0~3.0、窒素0.01~0.15、および残部の鉄よりなる合

金製であって、厚み0.3mm以上5mm以下の被覆層とから構成される二層構造の管が使用されることを特徴とする炭化水素の熱分解装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は各種の脂肪族飽和炭化水素が熱分解処理に付されてエチレン、プロピレン等のオレフィン類を含む分解生成物が製造される装置の改良に関する。更に詳しくいえば、この発明は、上記熱分解に際して、被処理物が最も高温となる部分に、改良された管を使用して熱分解工程を改良する装置に関する。

〔従来の技術〕

エタン、ナフサ等の脂肪族飽和炭化水素類(以下単に炭化水素という)に水素気が増加され、この混合物が高温に加熱されて炭化水素が熱分解され、エチレン、プロピレンおよび炭素原子数4番あるいはそれ以上のオレフィン(以下単にオレフィンという)を含む熱分解生成物が製造される装置は、各種の化学工業用原料として使用される

エチレン、プロピレンあるいはブタジエン等のオレフィンが製造される為の工程の前段部として大規模に実施されている。このような炭化水素の熱分解は、並列して設置される複数の管内に上記混合物が比較的高流速で流通させられつつ（以下この流れを単に管内流という）、管外において燃料が燃焼させられる順に発生する高温により、この管内流が管出口温度で800～950℃に加熱される方法により実施される。この目的に使用される各管は、管内流が燃料の燃焼後の燃焼ガスにより450～550℃までの温度に予熱される為の対流加熱部に配設される予熱管と、450～550℃に予熱された管内流が燃焼炎により上記の管出口温度まで加熱される輻射加熱部に配設される分解管とから構成される。分解管の直径および全長は、分解装置の設計により異なるが、一本の分解管として内径25～200mm、全長8～100mのものが適当な本数並列に使用される。管に供給温度で供給された管内流は、先づ予熱管において加熱されて逐次昇温させられ、450～550℃

の温度に到達した後分解管に流入し、分解管において更に加熱されて逐次昇温させられ、最終的に800～950℃の高温に達し、熱分解生成物として分解管から次の工程に流出させられる。このような加熱過程において、管内流に大量の熱が供給される必要がある。特に分解管における加熱過程においては、管内流の熱分解に必要な大量の熱に加えて管内流を昇温させる為の熱が、1秒以内の短時間内に供給されることが重要であり、分解管の単位内表面積当り非常に大量の熱が供給される必要が生じる。結果として分解管自体の温度は、管内流の温度より少なくとも100℃高く、分解管の出口付近における分解管自体の温度は1000℃であるいはそれ以上に到達しているのが通常である。上記の予熱管においては、温度が比較的低く、炭化水素の熱分解も極めて僅かである為、この部分に使用される管材料の選択について重大な問題がない。しかし分解管にあっては、管内流が800～950℃に加熱される必要から、分解管は上記の通り更に高温に加熱される必要がある上、

分解管中においては炭化水素の熱分解が激しく生じる為、分解管の内面に、一部の炭化水素の熱分解の結果として生成する炭素が逐次沈着し、この炭素が分解管から管内流への熱伝達を阻害する状態となる。その結果、沈着炭素量が増加するに伴い、管内流の温度を所定の温度に到達させる為には、分解管自体の温度を逐次上昇させる必要が生じ、遂には分解管自体の温度を分解管の耐熱温度にまで上昇させることとなり、連続運転が望ましいこの装置の操業が中止されなければならない。又このような温度条件下においては、沈着炭素が分解管材の組織内に拡散浸透し（いわゆる浸炭現象）、分解管の材料を劣化させるので、この現象に耐える管材料として、ニッケルを多量に含有する材料が使用される必要がある。このような問題に対処する為、従来の技術においては、分解管として、重量％表示で炭素0.01～0.6、珪素0.1～2.5、マンガン0.1～2.0、クロム20～30、ニッケル18～40、窒素0.01～0.15、残部が鉄あるいは鉄の一部が0.

1～5.0の範囲内においてモリブデン、タングステンおよびニオブから選択される1種以上の元素で置換された組成を有するオーステナイト型耐熱鋼を素材とし、遠心鋳造法等により製造される管が使用され、管内面に沈着する炭素の厚みが厚くなって、分解管自体の温度があらかじめ定められた一定の温度まで上昇する節度（通常30～120日間程度の間隔）、装置の操業が一旦中断され、分解管内に水素気、空気あるいは両者の混合物のみが流通させられ、沈着炭素がガス化除去されるいわゆるデコーキング操作が実施されている。

この発明の発明者らの一部は、分解管の内面に対する炭素の析出沈着を、従来の分解管の構成成分であるニッケルが促進していることを発見し、引き続き多くの検討の結果、ニッケルの含有量が少なく管内面への炭素の沈着が従来のものより遙かに小であると共に、ニッケルの含有量が少量であるにもかかわらず浸炭性が少なく、且つ遠心鋳造法による管の製造および溶接法による管の接続も可能な新規の材料を開発した。更に発明者らの

一部は、この新規材料が、耐熱強度の点で従来の前記オーステナイト型耐熱鋼より若干弱い点を考慮し、従来の材料により連心鑄造された分解管用素管の内面が、連心鑄造法による上記新規材料で被覆された、二層構造の炭化水素熱分解管用を開発した（以下改良分解管という）。即ち、このような改良分解管の使用により、前記デコーキング操作の頻度の減少が期待されるわけである。このような事実は特開昭58-198587に記載されている。

〔発明の目的および発明の開示〕

本発明の発明者らは、上記二層構造の改良分解管の実装置における使用法につき更に多くの検討を重ねた結果、以下に記載する多くの新規知見を得たのであるが、この発明は、その際に行われた新規知見のうち、分解管内面への炭素沈積に関するニッケルの促進効果が700℃以上の管内流の温度において顕著になるという事実に基づいている。この事実を第4図を使用して以下に説明する。第4図は、電気炉内に設置された直径約50

mm長さ1200mmのSUS-304製反応管の内部に、アルミナポート上に敷架された縦軸共に20mm厚み3mmであって、主要成分としてクロム25%とニッケル20%およびクロム25%とニッケル35%とをそれぞれ含む2種類の従来法分解管用素材製の試験片を置き、この試験片を分解管の内面と見立てて、反応管を所定の温度に加熱しつつ、反応管内にエタンあるいはエチレンと水素気との混合物を流通させて、試験片上に析出沈着する炭素量を測定した結果を示す図である。この図において、縦軸には管内流の温度で、横軸には試験片の表面の1cm²当たり1時間に析出沈着する炭素量のmg数が表示されている。この図から明らかな通り700℃以下の管内流温度における沈着炭素量は、測定不可能な程度に極めて僅かであるが、管内流温度が700℃を越えると炭素の沈着量が急に増大し始め、更に温度が高くなるに従って炭素の沈着量が益々増加する。即ち700℃以下の温度域における沈着炭素は、ニッケルの炭素析出促進効果のない状態下に生成した通常の炭化水素

熱分解によるものと考えられ、700℃以上においては上記した通常の炭素析出が温度の上昇に追従して早くなる外に、ニッケルの炭素析出促進効果が加わり、異常に早い速度で炭素沈着が生ずると考えられるのである。換言すれば、前記の如き沈着炭素に起因する従来技術の欠点は、分解管の管内流の温度が700℃以上950℃以下となる温度域のみにおけるニッケルの炭素析出促進効果を排除すれば著しく軽減され得るという結論が得られたことになる。この結論における管内流の温度950℃以上は、この種の熱分解法において、オレフィンの収率が低下する理由により、通常使用されない温度である。

一方前記特開昭58-198587による改良分解管は、管内流が接触する管内面にニッケル含有量の少ない合金を使用している為、分解管内面の炭素析出促進効果が極めて少ないが、素管1本毎に連心鑄造を2回繰り返して製造する必要がある為、素管自体が高価なる外、実装置においては、この素管の多数本を溶接法により接続する必

要があり、溶接の際においても管の外層と内層の材質が異なる為、通常の溶接に比し、多くの工数を必要とし、結果的にこの改良された分解管を実装置の分解管全長に亘って使用することは、分解装置全体が高価なものになる欠点を生じさせることになる。しかし700℃以上の管内流温度の部分においてのみ、この改良分解管が使用されるのであれば、改良分解管の使用箇所が、多くの設計例における分解管全長の約60%以下に減少し、装置全体が比較的安価なものとなり、この改良分解管を使用することの利点が更に強化されることとなる。この発明の主要な目的は、この改良分解管の使用による利点の強化およびこの発明の利点の項において後記するオレフィン収率の向上にある。

以下この発明につき詳しく説明する。この発明装置にあっては、上記の通りの要旨において、輻射加熱部に使用される分解管のうち、管内流の温度が700℃に到達する箇所から分解管の出口までの間に前記の改良された分解管が使用される。

しかし分解管内面への炭素の沈着状況は、分解管の長さ方向に一律ではなく、分解管の長さ方向の各部と燃料バーナーとの相対的位置関係等に起因する分解管自体の温度の不規則性によっても異なる。従ってこの発明装置においては、輻射加熱部における分解管と燃料バーナーの配置等に応じ、改良分解管の使用範囲を、例えば管内流の温度が750℃になる箇所から分解管の出口までの間、あるいは管内流の温度が700℃になる箇所から管内流の温度が800℃になる箇所までの間等に短縮したり、管内流の温度が700℃に到達する箇所から分解管の出口までの間において、改良分解管を2箇所あるいはそれ以上の数の箇所に分割使用することが効果的な場合も生ずる。この様に改良分解管の使用範囲を短縮した場合には、管内流が従来の分解管から改良分解管に換入する箇所における管内流の温度、管内流が改良分解管を流出する箇所における管内流の温度、改良分解管が使用されている部分における分解管自体の温度および使用されている改良分解管の長さ等に対応し

て炭素の分解管内面への沈着を減少せしめることが出来る。何れの使用法の場合にあっても、改良分解管の使用箇所における分解管の単位長さ当りの炭素沈着減少効果は、管内流あるいは分解管自体の温度の高い箇所におけるもの程大である。

この発明装置に使用される改良分解管として、重量%表示において炭素0.01~0.6、珪素0.1~2.5、マンガン0.1~2.0、クロム20~30、ニッケル18~40、窒素0.01~0.15、残部が鉄または鉄の一部が0.1~5.0の範囲内においてモリブデン、タングステンおよびニオブから選択される1種以上の元素により置換されている組成のオーステナイト型耐熱鋼からなる外層と、該外層の内面を被覆する重量%表示において炭素0.3~1.5、珪素0.1~3.0、マンガン6~15、クロム20~30、ニッケル0.1~10、ニオブ0~3.0、窒素0.01~0.15、および残部の鉄よりなる合金被覆層とから構成される二層構造の管が使用される。この合金組成が分解管の内面被覆層

として良い理由については、前記特開昭58-198587に詳細に記載されているので省略する。分解管内面におけるこの被覆層の厚みは0.3mm以上5mm以下が良い。この改良分解管は、前記の如く始めに外層を連心鑄造により鑄造し、この外層が鑄型内において固化した後に、鑄造された外層の内部に上記被覆層用合金の溶融物を注滿して、2回目の連心鑄造を行ない製作される。始めに鑄造された外層の固化後の内面は、通常粗面となっている故、0.3mm以下の被覆層肉厚となる様な少量の被覆層用合金溶融物を注滿した場合には、外層の内面の全部が被覆されずに露出している箇所が多くなり好ましくない。又被覆層用合金は、外層用合金に比して耐熱強度が弱く、被覆層の厚みを増加しても改良分解管の強度保持の観点から効果が少なく、この被覆層の内厚を5mm以上にすることは、分解管の重量を大として、分解管の製作費を必要以上に高くする外、熱伝導を若干ながら低下させる効果をも発揮するので好ましくない。分解管の内面において外層が露出することなく上

記合金で被覆された場合にあっても、連心鑄造されたままの分解管の内面は粗面である。このような内面粗面である分解管をそのまま使用に供することも可能であるが、粗な内面は若干の炭素沈着促進効果を有するので、鑄造後の分解管を使用に供する前に、その内面を周知の各種機械的加工手段により、滑らかな内面に仕上げておくことが望ましい。このような意味において、上記仕上げ後の被覆層の好ましい厚みとして0.5~3.0mmを挙げることが出来る。

理解を容易にする為第1図を使用して更に詳しく説明する。第1図は、炭化水素を熱分解してオレフィンを含む熱分解生成物を製造する工程図の一例である。第1図において、1は前記対流加熱部であって、炭化水素予熱管2a、ボイラー給水予熱管2bおよび炭化水素と水蒸気との混合物予熱管2c等が必要な伝熱面積となる様配列されている。3は輻射加熱部であって、分解管3aがその内部に配列され、又この分解管を加熱する為の燃料バーナー4の適當数が配置されている。対

炭加熱部1と輻射加熱部3とは、バーナー4において燃焼せられた燃料の燃焼ガスが煙道10を通り煙突11に排出される様連通されている。輻射加熱部3における分解管3aの具体的配列として、第2図および第3図に2種の例が示されている。第2図に示した例では分解管3aが、その入口端から出口端に至るまで1本の管内流となる様構成されている。第3図の例では、管内流が分解管の入口端において、3b、3c、3dおよび3eの4本の並列流として分解管に流入し、加熱がある程度進んだ箇所において3bと3cの管内流が3fに合流し、同時に3dと3eの管内流が3gに合流し、3fと3gの管内流がそれぞれ更に所望程度に加熱された後3aに合流して、出口端から排出される様構成されている。この様に分解管の構成には種々の形態があり、この発明装置は、これら何れの分解管構成形態の場合にも適用出来るのであるが、説明を簡単にする為、第1図においては、各種形態の分解管を3aで代表させて記載してある。

水蒸気との凝相物となり、管8bを経て水蒸気分離器6に流入させられ、水蒸気分離器6において水蒸気を分離した後、急冷熱交換器5に再循環される。水蒸気分離器6において分離された水蒸気は、管9から取り出され、飽和水蒸気として、あるいは適当な熱源により過熱されたのち過熱水蒸気として所望の用途に利用される。

上記の如くこの発明装置は、分解管3aのうち、分解管の管内流の温度が、700℃であるいはそれ以上となる箇所においてのみ、前記の改良分解管が使用される装置であり、第2図あるいは第3図に例示した如き、多数ある分解管の配置配列形態の何れをも使用することが出来る。本発明装置は、実施例の項に後記する如く、実装置による試験の結果、試験前に期待された分解管内面に比着する炭素を減少させる効果以外にも、次に記載する如き全く予想されなかった利点を有することが判明したのである。

[発明の効果および利点]

この発明装置の利点の第1はオレフィン類の

炭化水素予熱管2aに供給された炭化水素は、この予熱管2aを流出するまでに、輻射加熱部3において燃焼せられた燃料の燃焼ガスにより、所定の温度に予熱され、次に稀釈用水蒸気供給管2dから供給される水蒸気と合流して、混合物予熱管2cに流入し、混合物予熱管2c内を通過する間に450～550℃の温度に予熱される。予熱の終了したこの混合管内流は分解管3aに流入し、更に加熱されて分解生成物となり、急冷熱交換器5に流入させられる。急冷熱交換器5において分解生成物は、管8aを経て水蒸気分離器6から供給される加圧下の沸騰温度にある熱水により間接的に急冷される。急冷された分解生成物は、管7から取り出され図面に記載されていない次の工程において、常温に近い温度まで更に冷却され、冷却過程において凝縮する分解生成物のうちの比較的沸点の高いものが分離された後、圧縮され、更に分解ガスを各成分に分離する為の深冷分離工程に送給されるのが通常である。一方分解生成物の急冷に使用された加圧熱水は、沸騰して熱水と

収率の上昇にある。オレフィン類の収率が向上する理由については詳細が不明であるが、従来技術において、分解管の内面に多量に露出していたニッケル原子は、熱分解の結果生成したオレフィン類を更に熱分解させる反応あるいは重合させる反応等のオレフィンを消費する反応において触媒作用を発揮し、分解管内面への炭素の新出比着を促進していたものと考えられる。オレフィン類の収率向上は、例えばナフサを熱分解する場合であれば、この種の熱分解の主な目的成分である、エチレン、プロピレンおよび炭素原子数4のオレフィンの合計取得量において、原料ナフサに対し1～5重量%である。上記オレフィン類の何れの化合物に主な収率向上が認められるかは、熱分解の温度および改良分解管の使用長さ、使用位置等により異なる。オレフィン類の収率向上程度は、特に大幅なものでない様に見受けられるが、エチレンの年産量において300000トンの如き大規模設備が通常であり、且つ製品オレフィンの単価の比較的安いこの種の熱分解においては、この程度

の収率向上が設備全体の経済的効果の向上に及ぼす影響は非常に大きいのである。

この発明装置の利点の第2は急冷熱交換器の伝熱面の汚れが減少することである。従来技術においては、前記の急冷熱交換器の伝熱面に熱分解生成物の一部である比較的重質の油が付着炭化し、熱伝達を阻害して分解生成物の急冷を困難にすると共に、圧力損失を増大させる現象があり、この現象に対する措置として、装置を時々操業中止して、該伝熱面に付着した重質油を清掃除去する必要性があった。しかしこの伝熱面の清掃作業の頻度は、分解管のデコーキングの頻度より少なくて良く、且つ分解管のデコーキングの際に同時実施が可能である為、顕著な障害と認識されていなかった。この発明の実用試験前に本発明者等は、改良分解管の使用により分解管のデコーキングの頻度が減少した場合にあっても、急冷熱交換器の伝熱面の上記汚染は従来と異なることがないと予想していた。実用試験の結果は、予想に反し、改良分解管の使用により重質油の生成が、原料ナフサ

に対し、従来技術の4～6重量%から2～3重量%に大幅減少した為、該伝熱面の汚染も減少する結果を示した。従って、次に記載する如く、前回のデコーキング終了後の操業開始時点から次のデコーキング開始までの連続操業期間が大幅に延長されたにも拘わらず、この伝熱面の汚染が操業上の実質的障害となることがなくなった。

この発明方法の第3の利点は、分解管のうち、管内流の温度が700℃以上になる部分においてのみ、改良分解管が使用されることにより、分解管中における炭素の析出沈着が著しく減少し、前回のデコーキング終了後の操業開始時点から次のデコーキング開始時点までの連続操業期間を、従来技術の30～120日からこの約1.5倍に延長させることに成功したことである。従来技術にあっては、この連続操業期間が短かった為、例えばエチレン年産300000トンの為のナフサ熱分解設備において、前記の各予熱管、各分解管、急冷熱交換器、燃料の燃焼装置等を具備した分解炉を10～16個設置し、これら分解炉のうちの

一部がデコーキングの際のみの予備炉として利用されていたに対し、本発明にあっては、同様設備に対する分解炉の設置台数を8～14個に減少させることが出来、改良分解管の使用が分解管全長の一部のみでよくなったことと相俟って、熱分解設備の建設費の大幅節減が出来る様になった。

この発明においては、原料炭化水素として、エタン、液化石油ガス、ナフサ、ガス油等を使用することが出来る。熱分解の際に、分解管の出口近傍において0.8～2.0kg/cm²Gの圧力を使用することが出来、予熱管の入口における圧力は、予熱管および分解管内を管内流が流通するのに必要な圧力損失の分だけ、分解管出口圧力より高いこととなる。この発明装置による熱分解に際しては、原料炭化水素の重量に対し、30～80重量%の水素気を添加して実施することが、炭素の析出沈着を極力減少せしめる為に望ましい。分解管内における管内流の滞留時間は、0.01秒以上1秒以下好ましくは0.02秒以上0.6秒以下である。又熱分解に当っては、管内流の分解管出口温

度を800～950℃に上昇させると共に、分解管内滞留時間を上記範囲内において比較的短時間とすることが望ましい。

実施例

第1図の工程により、分解管として、管内流の温度が700℃になる箇所から出口端に至るまでの間に改良分解管を使用し、700℃以下の部分には従来の分解管を使用した場合（以下例1という）、管内流の温度が800℃になる箇所から出口端に至るまでの間に改良分解管を使用し、800℃以下の部分には従来の分解管を使用した場合（以下例2という）および分解管が全長に渡って従来の分解管である場合（以下比較例という）の3種の場合につき試験を実施した。

分解管の配置には、第2図に示した形状のものを使用し、分解管の長さは延80mとした。従って、例1においては、分解管の出口端から入口端に向けて50mの箇が改良分解管となり、例2においては、出口端から入口端に向けて10mの箇が改良分解管となっている。従来の分解管とし

て、重量%において、炭素0.4、珪素2.0、マンガン1.2、クロム25、ニッケル35、窒素0.05、および残部の鉄からなるオーステナイト型耐熱鋼製であって、内径120~145mm、厚み9mmに遠心鋳造後の素管の内面を滑らかに切削加工した管と、上記と同一合金で鋳造したU字形バンドとを、溶接により第2図の形状に接続したものを使用した。この分解管の内径は入口端から出口端に向けて逐次大となっている。改良分解管としては、上記と同一の合金により遠心鋳造された素管の内面に、被覆層として重量%において炭素0.5、珪素2.0、マンガン9.0、クロム25、ニッケル3.0、ニオブ0.3、窒素0.05および残部の鉄からなる合金を更に遠心鋳造し、その内面を滑らかに切削加工したものと上記同様のU字形バンドとを、溶接により第2図の形状に接続したものを使用した。この改良分解管の外層の厚みは9mm、被覆層の厚みは平均1mm、又被覆層の内径は130~145mmである。これら分解管の使用時における管内流の温度は、U字形

バンド部から分解管内に適当な長さの熱電対を挿入して測定した。

上記の3種の実施例のそれぞれにつき、比重0.69~0.70、沸点範囲36~150℃のナフサの蒸気とナフサ蒸気に対し重量比で0.5の水蒸気との混合物を520~540℃に予熱したものを分解管に供給し、分解管出口の温度が825~835℃になる様燃料の燃焼を制御しつつ、操業を実施した。分解管内および急冷熱交換器内における析出炭素の沈着状況は、分解管の入口端と出口端との間における管内流の圧力損失の測定および急冷熱交換器の分解生成物入口端と出口端との間における分解生成物流の圧力損失の測定によりそれぞれ測定した。また熱分解生成物の分析は、分解管出口端から採取した試料を間接的に水浴した後、未凝縮ガスおよび凝縮物につきガスクロマトグラフ法により実施した。測定の結果を次表に示す。

	例 1	例 2	比較例
分解管の 圧力損失 kg/cm ²			
操業初期	1.40	1.40	1.40
30日後	1.46	1.52	1.65
50日後	1.50	1.59	1.77
急冷熱交 換器の 圧力損失 kg/cm ²			
操業初期	0.25	0.25	0.25
30日後	0.28	0.31	0.40
50日後	0.30	0.35	0.50

	例 1	例 2	比較例
分解生成物 の収率対ナ フサ重量%			
エチレン	28.0	28.0	27.4
プロピレン	16.8	16.4	15.0
C ₄ オレ フィン	11.0	10.6	9.0
水素とC ₁ ~C ₃ 炭化 水素の合計	41.4	42.0	44.6
重質 炭化水素	2.8	3.0	4.0

4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の工程の一例

第2図は、輻射加熱部分解管の配置の一例

第3図は、輻射加熱部分解管の配置の他の例

第4図は、ニッケルの炭素析出促進作用の温度による変化

をそれぞれ示す図である。

記号

- 1 対流加熱部
- 2 a 炭化水素予熱管
- 2 b ボイラー給水予熱管
- 2 c 混合物予熱管
- 2 d 希釈用水蒸気供給管
- 3 輻射加熱部
- 3 a 分解管
- 3 b、3 c、3 d 分解管の一部
- 3 e、3 f、3 g 分解管の一部
- 4 パーナー
- 5 急冷熱交換器
- 6 水蒸気分離器
- 7、8 a、8 b、9 管
- 10 煙道
- 11 煙突

出願人代理人 古 谷 肇

